

10/524833  
Rec'd PCT/PTO 18 FEB 2005  
PCT/JP 03/10497

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 8月27日

REC'D 06 NOV 2003

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-246318  
[ST. 10/C]: [JP2002-246318]

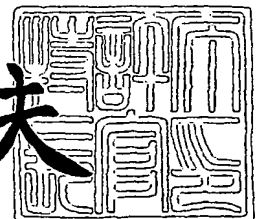
出 願 人  
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 336N02109

【提出日】 平成14年 8月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 21/16  
B01J 23/74  
B01J 37/08

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番  
地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内

【氏名】 鈴木 憲司

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番  
地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内

【氏名】 藤田 悟

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【連絡先】 部署名 独立行政法人産業技術総合研究所 産学官連携  
部門中部産学官連携センター 担当者 中田正人 電  
話番号 0 5 2 - 7 3 6 - 7 0 6 5

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化コバルト担持マイエナイト触媒及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活性酸素を構造中に包含又は吸蔵するマイエナイトを構成成分として含む酸化ないし燃焼触媒であって、酸化コバルトをマイエナイト表面に担持させたことを特徴とする酸化コバルト担持マイエナイト触媒。

【請求項 2】 コバルト含有ハイドロガーネットが、 $(Ca_{3-X}Co_X)Al_2(SiO_4)_{3-Y}(OH)_{4Y}$ の組成式（X 値が  $0 < X \leq 0.10$ 、Y 値が  $0 \leq Y \leq 2.2$  の範囲である）を有する、請求項 1 に記載の酸化コバルト担持マイエナイト触媒。

【請求項 3】 コバルト含有ハイドロガーネットを加熱分解することを特徴とする酸化コバルト担持マイエナイト触媒の製造方法。

【請求項 4】 コバルト含有ハイドロガーネットが、 $(Ca_{3-X}Co_X)Al_2(SiO_4)_{3-Y}(OH)_{4Y}$ の組成式（X 値が  $0 < X \leq 0.10$ 、Y 値が  $0 \leq Y \leq 2.2$  の範囲である）を有する、請求項 3 に記載の酸化コバルト担持マイエナイト触媒の製造方法。

【請求項 5】 コバルト含有ハイドロガーネットを  $300^\circ\text{C}$  以上、 $1000^\circ\text{C}$  以下で加熱する、請求項 3 に記載の酸化コバルト担持マイエナイト触媒の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 又は 2 に記載の酸化コバルト担持マイエナイト触媒を用いて、揮発性有機化合物に代表される被処理物を酸化分解することを特徴とする酸化分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化コバルト担持マイエナイト触媒、その製造方法及び用途に関するものであり、更に詳しくは、従来の酸化あるいは燃焼触媒に比べてより低い温度で更に高活性な酸化能力を有する新しい酸化コバルト担持マイエナイト触媒、その製造方法及び当該触媒による揮発性有機化合物の酸化分解方法に関するもの

である。本発明の触媒成分であるマイエナイトは、活性酸素（スーパーオキシド： $O_2^-$ 、パーオキシド： $O_2^{2-}$ ）をカプセル化したゼオライト様構造を有するアルミノシリケートであり、構造中に包含された活性酸素により炭化水素等の酸化反応、例えば、エポキシ化・完全酸化・部分酸化、カップリング等の酸化反応を行うことができる。マイエナイトに酸化コバルトを担持することにより更に高活性な触媒となり、本発明の酸化コバルト担持マイエナイト触媒は、環境・エネルギー・化学工業（製造プロセス）等、広い分野で利用される。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

今日、揮発性有機化合物等が大気中に放出されることにより深刻な環境汚染を引き起こしている。揮発性有機化合物の除去方法としては、例えば、燃焼による方法があるものの、 $1000^{\circ}C$ 以上の高い温度が要求される。より低い温度での燃焼を可能にするために触媒が利用される。このような用途に利用される触媒は、燃焼触媒と呼ばれるが、従来、コバルト、銅、マンガン、クロム等の酸化物が、多孔質アルミナ担体上に担持されており、燃焼温度は $300\sim600^{\circ}C$ にまで下げることができる（例えば、Y. M. Kang and B. Z. Wan, Appl. Cat. A, Vol. 114 (1994) p.35、R. S. Drago, K. Jurczyk, D. L. Singh and V. Young, Appl. Cat. B8, (1996) p.155、N. Watanabe, H. Yamashita, H. Miyadera and S. Tominaga, Appl. Cat. B8, (1996) p.405）。しかし、今日、省エネルギーの観点から、従来の触媒に比べて更に高活性な触媒の開発が求められている。

### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

このような状況の中で、本発明者等は、上記従来技術に鑑みて、更に高活性な触媒を開発することを目標として鋭意研究を進める過程で、ハイドロガーネットを詳細に調べたところ、 $350^{\circ}C$ 以上に加熱するとマイエナイトに変化し、マイエナイトは $O_2^{2-}$ （パーオキシドアニオン）や $O_2^-$ （スーパーオキシドアニオン）等の活性酸素を構造中に包含又は吸蔵することを見出した。それらの活性酸素は、室温では構造中に留まり、 $400^{\circ}C$ を超えた温度で移動可能である。即ち、構造中に存在する活性酸素が構造の外に飛び出し、酸化反応等の化学反応

を生起する。更に、本発明者等は、活性酸素が移動した後は、空気中の酸素を構造中に取り込み、再生すること、活性酸素は絶えることなく供給され続けること、活性酸素は、強い酸化力を有しており、揮発性有機化合物等の酸化分解あるいは燃焼には非常に有効であり、活性酸素を発現するマイエナイトに、従来から酸化触媒として知られる酸化コバルトを担持することにより、低い温度で更に高い酸化能力を付与できること等の新しい知見を見出し、本発明を成すに至った。

本発明の課題は、従来の酸化あるいは燃焼触媒に比べて更に高活性な触媒を開発することであり、更に、その製造法を確立することである。

#### 【0004】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

- (1) 活性酸素を構造中に包含又は吸蔵するマイエナイトを構成成分として含む酸化ないし燃焼触媒であって、酸化コバルトをマイエナイト表面に担持させたことを特徴とする酸化コバルト担持マイエナイト触媒。
- (2) コバルト含有ハイドロガーネットが、 $(Ca_{3-X}Co_X)Al_2(SiO_4)_{3-Y}(OH)_Y$ の組成式（X値が $0 < X \leq 0.10$ 、Y値が $0 \leq Y \leq 2.2$ の範囲である）を有する、前記(1)に記載の酸化コバルト担持マイエナイト触媒。
- (3) コバルト含有ハイドロガーネットを加熱分解することを特徴とする酸化コバルト担持マイエナイト触媒の製造方法。
- (4) コバルト含有ハイドロガーネットが、 $(Ca_{3-X}Co_X)Al_2(SiO_4)_{3-Y}(OH)_Y$ の組成式（X値が $0 < X \leq 0.10$ 、Y値が $0 \leq Y \leq 2.2$ の範囲である）を有する、前記(3)に記載の酸化コバルト担持マイエナイト触媒の製造方法。
- (5) コバルト含有ハイドロガーネットを $300^\circ\text{C}$ 以上、 $1000^\circ\text{C}$ 以下で加熱する、前記(3)に記載の酸化コバルト担持マイエナイト触媒の製造方法。
- (6) 前記(1)又は(2)に記載の酸化コバルト担持マイエナイト触媒を用いて、揮発性有機化合物に代表される被処理物を酸化分解することを特徴とする酸化分解方法。

## 【0005】

## 【発明の実施の形態】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明の新規触媒は、前駆物質としてのコバルト含有ハイドロガーネットを水熱法にて合成し、それを300℃以上で加熱することにより得られ、その化学組成は  $(Ca_{3-X}Co_X)Al_2(SiO_4)_{3-Y}(OH)_{4Y}$  と表記される。なお、本発明の新規触媒は、組成式中のX値が  $0 < X \leq 0.10$ 、Y値が  $0 \leq Y \leq 2.2$  の範囲であることを特徴とする。また、本発明の新規触媒は、酸化触媒等に利用できる。

本発明の酸化コバルト担持マイエナイト触媒は、予めハイドロガーネットの構成元素である  $Ca^{2+}$  イオンの一部を  $Co^{2+}$  イオンで置換したコバルト含有ハイドロガーネットを合成し、それを加熱分解して製造される。以下の説明の理解を深めるために、最初に、ハイドロガーネットについて説明する。ハイドロガーネットは、ガーネット構造を有しており、その組成式は  $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-Y}(OH)_{4Y}$  で示される。組成式中のY値は  $0 \leq Y \leq 3$  の任意値をとる。ハイドロガーネットの組成式は、Y値により異なり、例えば、 $Y=0$  の場合は  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ 、 $Y=1.5$  の場合は  $Ca_3Al_2(SiO_4)_{1.5}(OH)_6$ 、 $Y=2.2$  の場合は  $Ca_3Al_2(SiO_4)_{0.8}(OH)_{8.8}$ 、 $Y=3$  の場合は  $Ca_3Al_2(OH)_{12}$  である。ハイドロガーネットの構造に占める  $Ca^{2+}$  イオンは、イオン半径の近い他の陽イオンと置換可能であり、例えば、 $Co^{2+}$  イオンと置換させることができる。

## 【0006】

$Ca^{2+}$  及び  $Co^{2+}$  イオンのイオン半径は、それぞれ0.112nm及び0.090nmであり、後者の方が僅かに小さい。したがって、 $Ca^{2+}$  イオンが  $Co^{2+}$  イオンと置換したとすれば、ハイドロガーネットの格子定数は若干小さくなる。 $Ca^{2+}$  イオンに対する  $Co^{2+}$  イオンの置換量には限界が有ることから、実験からその限界値を求めた結果、 $Co/Ca=0.0344$  ( $=0.10/2.90$  モル比) であった。 $Co/Ca=0.0344$  モル比のとき、ハイドロガーネットの組成式は、 $(Ca_{2.9}Co_{0.1})Al_2(SiO_4)_{3-Y}(OH)_{4Y}$  である。

コバルトの添加量は増えても良いが、後述するように、触媒活性が低下するため、 $\text{Co}/\text{Ca} = 0.0344$  モル比以上の過剰なコバルトは加えない方が得策である。

#### 【0007】

本発明の酸化コバルト担持マイエナイト触媒の製造方法を以下に示す。しかし、これにより、本発明の酸化コバルト担持マイエナイト触媒の製造方法が限定されるものではない。酸化コバルト担持マイエナイト触媒の前駆物質となるコバルト含有ハイドロガーネットの合成法は、最初に、コバルト源、カルシア源、アルミナ源、シリカ源をハイドロガーネットの組成、即ち、希望する X 及び Y 値のコバルト含有ハイドロガーネットの組成に合わせて混合し、それに過剰の水を添加した混合物を調製する。ここで、コバルト源には水酸化コバルト、酸化コバルト等、カルシア源には消石灰、生石灰、炭酸カルシウム、石膏等、アルミナ源にはカオリン、アルミナゾル、ペーマイト、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム等、シリカ源にはカオリン、シリカ、非晶質シリカ、珪藻土、ケイ砂、石英等を用いることができる。しかし、これらに制限されるものではなく、これらと同効のものであれば同様に使用することができる。なお、コバルトとカルシウムの合計値は、コバルト含有ハイドロガーネットの組成式  $(\text{Ca}_{3-X} \text{Co}_X) \text{Al}_2 (\text{SiO}_4)_{3-Y} (\text{OH})_{4Y}$  中の「3」になるようにする。好適には  $0 < X \leq 0.10$  とする。また、Y 値は  $0 \leq Y \leq 2.2$  の範囲が好適である。

#### 【0008】

調製した混合物をオートクレーブにて  $100^\circ\text{C}$  から  $200^\circ\text{C}$  の温度で 5 時間以上、水熱処理を施すことによりコバルト含有ハイドロガーネットが合成される。 $100^\circ\text{C}$  以下の温度では反応が十分に進行せず、一方、 $200^\circ\text{C}$  以上では余分な熱エネルギーを消費することになるため、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$  が好適である。加熱時間は 5 時間より短くても良いが、結晶性の良いコバルト含有ハイドロガーネットを得るには 5 時間以上が好適である。更に、コバルト含有ハイドロガーネットを空気雰囲気にて  $300^\circ\text{C}$  以上、 $1000^\circ\text{C}$  以下の温度範囲で加熱することにより酸化コバルトが高分散化した酸化コバルト担持マイエナイト触媒を製造することができる。 $300^\circ\text{C}$  より低い温度で加熱した場合は、コバルト含有ハイドロガ

ーネットの分解が十分でなく、1000℃より高い温度で加熱しても良いが、省エネルギーの観点から必要ない。

#### 【0009】

なお、置換に用いるイオンはコバルトに限る必要はなく、他のイオンであっても置換可能なイオンであれば使用できる。結晶構造中に金属イオンを置換させ、熱分解により触媒粒子が高分散化した高性能触媒を合成することができることはよく知られている。こうした触媒の製造方法は、層状複水酸化物(LDH)を触媒前駆体とした例で実証済みの技術であるが(例えば、F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari, Catal. Today, Vol.11 (1991) p.173、B. Chen and J. L. Falconer, J. Catal., Vol.144 (1993) p.214、S. Velu, R. Veda, A. Ramani, B. M. Chenda and S. Sivasanker, Chem. Commun., (1997) p.2107、S. Velu, K. Suzuki, M. P. Kapoor, F. Ohashi and T. Osaki, Appl. Catal. A, Vol.213 (2001) p.47、S. Velu, K. Suzuki and T. Osaki, Catal. Let., Vol.69 (2000) p.43)、ガーネット構造を有するコバルト含有ハイドロガーネットを触媒前駆体とした本発明の触媒及びその製造方法は、本発明者等が初めて見出したものである。

#### 【0010】

次に、本発明の方法において、 $Y=2$  のハイドロガーネットを一例として、当該ハイドロガーネット中に $Co^{2+}$ イオンが置換し得る量について説明する。 $Co/ Ca$ 比を0から0.0714まで変えて上記方法で合成したコバルト含有ハイドロガーネットのXRD測定結果を図1に示す。なお、図1中の白丸(○)はハイドロガーネット( $Ca_3 Al_2 (SiO_4)_{0.8} (OH)_{8.8}$ )、黒丸(●)はコバルト含有ハイドロガーネット( $(Ca_{3-x} Co_x) Al_2 (SiO_4)_{0.8} (OH)_{8.8}$ )、三角(△)は酸化コバルト( $Co_3 O_4$ )由来の回折ピークである。コバルト未添加( $Co/ Ca=0$ )の試料はハイドロガーネットのみが合成される。カルシウムの一部がコバルトで置換される( $Co/ Ca=0.0169$ )と、格子定数が小さくなるために回折線角度が高角側にシフトし、コバルト含有ハイドロガーネットの生成が確認される。コバルト添加量が $Co/ Ca=0.0380$ まで増えると、置換できない酸化コバルトが析出してくる。



## 【0011】

したがって、コバルトが置換し得る量は、 $\text{Co}/\text{Ca} = 0.0344$  が限界である。このときの組成式は前述した通り、 $(\text{Ca}_{2.9} \text{Co}_{0.1}) \text{Al}_2 (\text{SiO}_4)_{0.8} (\text{OH})_{8.8}$  である。図1の結果を整理して、格子定数と  $\text{Co}/\text{Ca}$  比の関係を図2に示す。 $\text{Co}/\text{Ca}$  比が0から0.0344までは格子定数が1.2408 nmから1.2313 nmまで次第に減少し、その後は0.0714まで1.2313 nmで変わらなかった。このことは、 $\text{Co}^{2+}$  イオンの置換が  $\text{Co}/\text{Ca} = 0 \sim 0.0344$  までは添加した  $\text{Co}^{2+}$  イオンの全量が行われ、それ以上、即ち、 $\text{Co}/\text{Ca} > 0.0344$  の置換は行われなことを意味している。以上の結果をまとめて表1に示す。

## 【0012】

【表 1】

コバルト含有ハイドロゲネット [(Ca<sub>3-x</sub>Co<sub>x</sub>)Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0.8</sub>(OH)<sub>0.8</sub>: 0 ≤ x ≤ 0.10] の格子定数

Co/Ca	x	組成式	a/nm	V/nm <sup>3</sup>
0	0	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.8</sub> (OH) <sub>0.8</sub>	1.24078 (15)	1.910
0.0101	0.03	(Ca <sub>2.97</sub> Co <sub>0.03</sub> )Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.8</sub> (OH) <sub>0.8</sub>	1.23563 (6)	1.886
0.0169	0.05	(Ca <sub>2.95</sub> Co <sub>0.05</sub> )Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.8</sub> (OH) <sub>0.8</sub>	1.23263 (6)	1.872
0.0204	0.06	(Ca <sub>2.94</sub> Co <sub>0.06</sub> )Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.8</sub> (OH) <sub>0.8</sub>	1.23231 (7)	1.871
0.0238	0.07	(Ca <sub>2.93</sub> Co <sub>0.07</sub> )Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.8</sub> (OH) <sub>0.8</sub>	1.23196 (6)	1.869
0.0273	0.08	(Ca <sub>2.92</sub> Co <sub>0.08</sub> )Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.8</sub> (OH) <sub>0.8</sub>	1.23162 (12)	1.868
0.0309	0.09	(Ca <sub>2.91</sub> Co <sub>0.09</sub> )Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.8</sub> (OH) <sub>0.8</sub>	1.23141 (13)	1.867
0.0344	0.10	(Ca <sub>2.90</sub> Co <sub>0.10</sub> )Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.8</sub> (OH) <sub>0.8</sub>	1.23131 (10)	1.866

## 【0013】

更に、 $(\text{Ca}_{2.9}\text{Co}_{0.1})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$  の加熱温度と生成物の関係を XRD 測定にて調べたところ、室温から  $300^\circ\text{C}$  までは  $(\text{Ca}_{2.9}\text{Co}_{0.1})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$  のままで変化しなかったが、 $350^\circ\text{C}$  で加熱すると水酸化マイエナイト  $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{32}(\text{OH})_6)$ 、生石灰  $(\text{CaO})$  及び酸化コバルト  $(\text{Co}_3\text{O}_4)$  に変化した。 $350^\circ\text{C}$  以上の加熱での生成物は、いずれも水酸化マイエナイト、生石灰及び酸化コバルトであった。 $700^\circ\text{C}$  以上で加熱すると水酸化マイエナイトが更に脱水して無水マイエナイト  $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35})$  となった。

## 【0014】

$\text{Co}/\text{Ca}$  比が  $0.0169$ 、 $0.0238$ 、 $0.0344$ 、 $0.0714$  と異なる 4 種類のコバルト含有ハイドロガーネットを合成し、 $400^\circ\text{C}$  で加熱した後の比表面積、酸化コバルトの粒子径を表 2 に示す。比表面積は  $\text{Co}/\text{Ca} = 0.0344$  のハイドロガーネットが  $6.5\text{ m}^2/\text{g}$  で最も大きく、その他のハイドロガーネットでは  $2\sim 3\text{ m}^2/\text{g}$  程度であった。比表面積は、なるべく大きい方が触媒活性にとって良い。一方、酸化コバルトの粒子径は  $\text{Co}/\text{Ca} = 0.0169\sim 0.0344$  のコバルト含有ハイドロガーネットで  $250\sim 275\text{ \AA}$  とほぼ同程度であり、 $\text{Co}/\text{Ca} = 0.0714$  のそれで  $850\text{ \AA}$  へと大きくなった。酸化コバルトの粒子径が大きくなることは、分散度の低下、即ち、触媒活性の低下に繋がるために好ましくなく、なるべく小さな粒子径の酸化コバルトが求められる。

## 【0015】

【表 2】

Co/Ca 比が 0.0169、0.0238、0.0344、0.0714 と異なる 4 種類のコバルト含有ハイドロガーネット  
の 400°C 加熱後の比表面積及び酸化コバルト粒子径

Co/Ca	0.0169	0.0238	0.0344	0.0714
X	0.05	0.07	0.10	—
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	1.9	2.8	6.5	2.9
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 粒子径 (Å)	250	260	275	850

## 【0016】

次に、 $\text{Co}/\text{Ca}=0.0344$  のコバルト含有ハイドロガーネットの加熱温度と比表面積及び酸化コバルト粒子径の関係を表3に示す。比表面積は、350及び400℃で加熱した後で5.7及び6.5  $\text{m}^2/\text{g}$  とほぼ同じ大きさを示したが、450℃以上で加熱した後のそれは次第に小さくなった。一方、酸化コバルト粒子径は、350及び400℃で加熱した後で260及び275 Å とほぼ同じ大きさを示したが、450℃以上で加熱した後のそれは447 Å から次第に大きくなった。以上の結果は、酸化コバルト担持マイエナイト触媒の製造には、 $\text{Co}/\text{Ca}=0.0344$ 、加熱温度=400℃以下、が好適であることを意味している。

## 【0017】

【表 3】

Co/Ca=0.0344 のコバルト含有ハイドロガーネットの加熱温度と比表面積及び酸化コバルト粒子径

加熱温度 (°C)	350	400	450	500	600
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	5.7	6.5	4.2	3.5	2.4
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 粒子径 (Å)	260	275	447	489	856

【0018】

次に、酸化コバルト担持マイエナイト触媒の触媒活性を調べる方法について説明する。反応装置としては、常圧小型固定床流通式反応装置を使用し、触媒粒子径 =  $300 \sim 500 \mu\text{m}$ 、反応温度 = 室温  $\sim 500^\circ\text{C}$ 、反応ガス = プロピレン、ベンゼン、トルエンの3種類、反応ガス濃度 =  $1000 \text{ ppm}$ 、流通ガス = 空気、ガス流量 =  $100 \text{ ml/min}$ 、空間速度 =  $10000 \text{ h}^{-1}$ 、ガス分析 = ガスクロマトグラフィー（充填剤: Porapak P、5A mol sieve、活性炭、カラム:  $2 \text{ m} \times 3$ ）で行った。図3に、 $400^\circ\text{C}$ 加熱で製造した酸化コバルト担持マイエナイト触媒を用いた場合の、プロピレン、ベンゼン、トルエンの各反応ガスの分解率、比表面積と  $\text{Co}/\text{Ca}$  比の関係を示す。分解率は比表面積と良い相関が認められ、いずれの反応ガスも  $\text{Co}/\text{Ca} = 0.0344$  の触媒 ( $(\text{Ca}_{2.9} \text{Co}_{0.1}) \text{Al}_2 (\text{SiO}_4)_{0.8} (\text{OH})_{8.8}$ ) で最高の分解率を示した。

#### 【0019】

$(\text{Ca}_{2.9} \text{Co}_{0.1}) \text{Al}_2 (\text{SiO}_4)_{0.8} (\text{OH})_{8.8}$  を触媒に用い、反応温度を変えてプロピレンの酸化分解を行った結果を図4に示す。反応温度が  $200^\circ\text{C}$  で2%の分解率を示し、分解率は温度の上昇と共に向上し、 $325^\circ\text{C}$  で100%に達した。分解後の生成物は、 $\text{CO}_2$  のみであった。なお、 $\text{H}_2\text{O}$  は生成するものの分析をしていない。一方、 $\text{Co}$  で置換されていない触媒、即ち、マイエナイトの触媒活性は、反応温度が  $325^\circ\text{C}$  でも分解率はゼロであり、 $400^\circ\text{C}$  で2%の分解率を示し、 $625^\circ\text{C}$  で100%に達した。なお、触媒を使用せず、自己燃焼実験を行ったところ、プロピレンは  $600^\circ\text{C}$  以上に加熱して初めて燃焼した。以上の結果は、マイエナイトを触媒として使用することにより燃焼温度を低下させることが可能となり、更に、 $\text{Ca}$  の一部を  $\text{Co}$  で置換することによりマイエナイトの触媒活性は、 $200^\circ\text{C}$  程度向上することを意味し、本発明は、これらの酸化分解反応の一層の低温化を実現することを可能とするものである。本発明の触媒は、揮発性有機化合物、炭化水素等の被処理物を酸化分解する酸化触媒として有用である。

#### 【0020】

##### 【実施例】

次に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例により何ら限定されるものではない。

#### 実施例 1

カルシア源として消石灰 0.77 g、コバルト源として水酸化コバルト ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ) 0.033 g、アルミナ源としてアルミナゾル ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  としての含有量; 20%) 1.8 g、シリカ源として非晶質シリカ 0.21 g を秤量し、全容積が 14.6 ml になるように水を添加して混合物 (懸濁液) を調製した。懸濁液を容量 25 ml のオートクレープに入れ、25 rpm で攪拌しながら 200℃、15 時間加熱した。その後、室温まで放冷し、ろ過、乾燥することにより  $(\text{Ca}_{2.9}\text{Co}_{0.1})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$  の組成式で表されるコバルト含有ハイドロガーネットを合成した。次いで、上記  $(\text{Ca}_{2.9}\text{Co}_{0.1})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$  の組成式のコバルト含有ハイドロガーネットを 400℃、5 時間加熱し、酸化コバルト担持マイエナイト触媒を合成した。

#### 【0021】

次に、酸化コバルト担持マイエナイト触媒を用い、反応温度を変えてプロピレンの酸化分解を行った結果を図 4 に示す。触媒反応実験は、以下の内容で行った。反応装置としては、常圧小型固定床流通式反応装置を使用し、触媒粒子径 = 300~500  $\mu\text{m}$ 、反応温度 = 室温~500℃、反応ガス濃度 = 1000 ppm、流通ガス = 空気、ガス流量 = 100 ml/min、空間速度 = 10000  $\text{h}^{-1}$ 、ガス分析 = ガスクロマトグラフィー (充填剤: Porapak P、5 Å molecular sieve、活性炭、カラム: 2m×3) で行った。結果は、反応温度が 200℃ で 2% の分解率を示し、分解率は温度の上昇と共に向上し、325℃ で 100% に達した。分解後の生成物は、 $\text{CO}_2$  のみであった。なお、 $\text{H}_2\text{O}$  は生成するものの分析をしていない。

#### 【0022】

#### 実施例 2

実施例 1 に記載の方法で合成した酸化コバルト担持マイエナイト触媒を用い、実施例 1 に記載の方法で触媒実験を行った。反応温度を変えてベンゼンの酸化分



解を行った結果を図5に示す。反応温度が200℃で0%、225℃で13%の分解率を示し、分解率は温度の上昇と共に向上し、300℃で100%に達した。分解後の生成物は、CO<sub>2</sub>のみであった。なお、H<sub>2</sub>Oは生成するものの分析をしていない。

#### 【0023】

##### 実施例3

実施例1に記載の方法で合成した酸化コバルト担持マイエナイト触媒を用い、実施例1に記載の方法で触媒実験を行った。反応温度を変えてトルエンの酸化分解を行った結果を図6に示す。反応温度が225℃で0%、250℃で25%の分解率を示し、分解率は温度の上昇と共に向上し、325℃で100%に達した。分解後の生成物は、CO<sub>2</sub>及びベンゼンであった。なお、H<sub>2</sub>Oは生成するものの分析をしていない。

#### 【0024】

##### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、酸化コバルト担持マイエナイト触媒及びその製造法に係り、本発明により、1) 従来の酸化あるいは燃焼触媒に比べて更に高活性な触媒を提供することができる、2) マイエナイトの構造中に包含又は吸蔵される活性酸素の作用により、従来の触媒に比べて低い温度で更に高い酸化能力を発揮できる、3) 300℃以上、1000℃以下の低い温度条件で、簡便なプロセスで酸化コバルト担持マイエナイト触媒を製造することができる、4) 揮発性有機化合物等を酸化分解する方法として有用である、という格別の効果が奏される。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

Co/Ca比を0から0.0714まで変えて合成したコバルト含有ハイドロガーネットのXRD測定結果を示す。

##### 【図2】

Co/Ca比を0から0.0714まで変えて合成したコバルト含有ハイドロガーネットの格子定数とCo/Ca比の関係を示す。

## 【図 3】

酸化コバルト担持マイエナイト触媒を用い、反応温度 300℃におけるプロピレン (○)、ベンゼン (■)、トルエン (▲) の各反応ガスの分解率、比表面積 (◆) 及び  $C_o/C_a$  比の関係を示す。

## 【図 4】

$(Ca_{2.9} Co_{0.1}) Al_2 (SiO_4)_{0.8} (OH)_{8.8}$  を触媒に用い、反応温度を変えてプロピレンの酸化分解を行った結果を示す。

## 【図 5】

$(Ca_{2.9} Co_{0.1}) Al_2 (SiO_4)_{0.8} (OH)_{8.8}$  を触媒に用い、反応温度を変えてベンゼンの酸化分解を行った結果を示す。

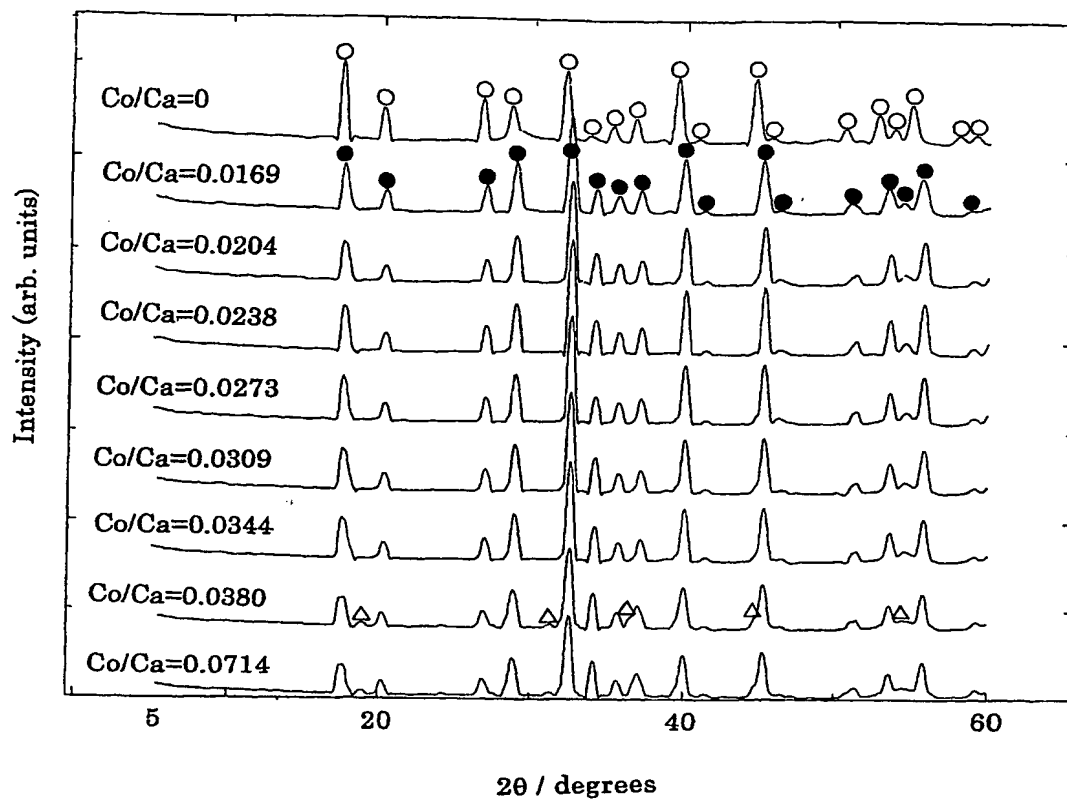
## 【図 6】

$(Ca_{2.9} Co_{0.1}) Al_2 (SiO_4)_{0.8} (OH)_{8.8}$  を触媒に用い、反応温度を変えてトルエンの酸化分解を行った結果を示す。

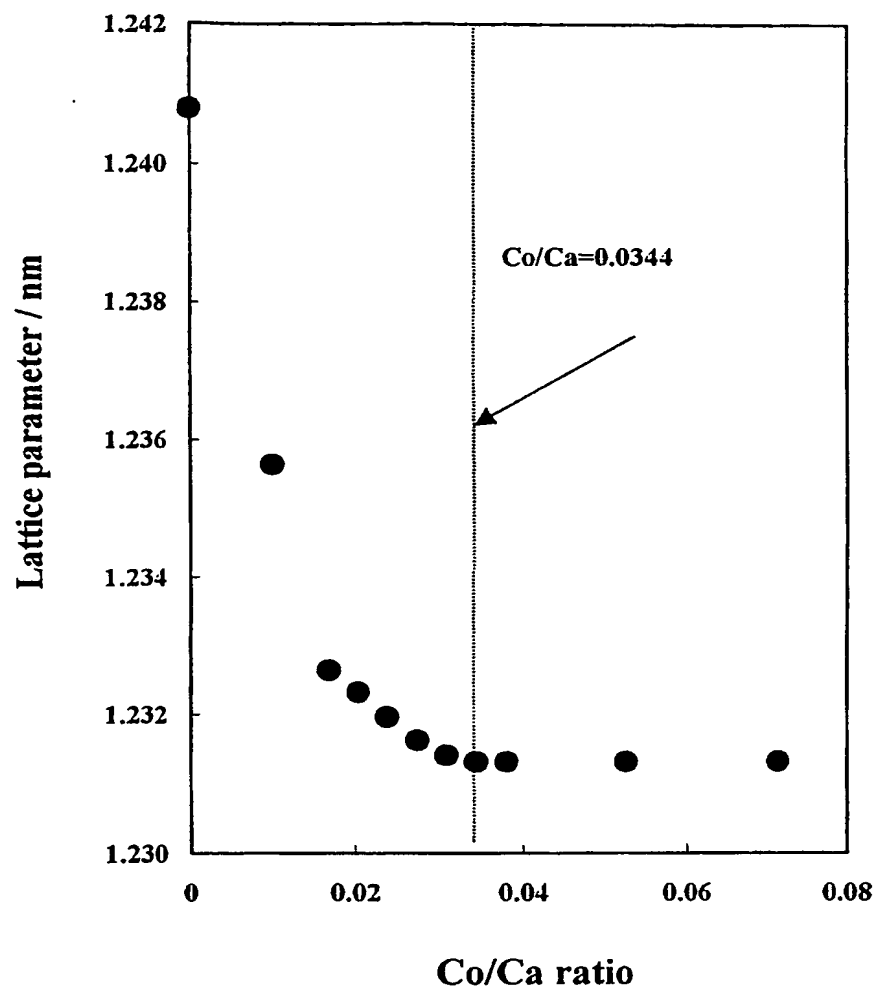
【書類名】

図面

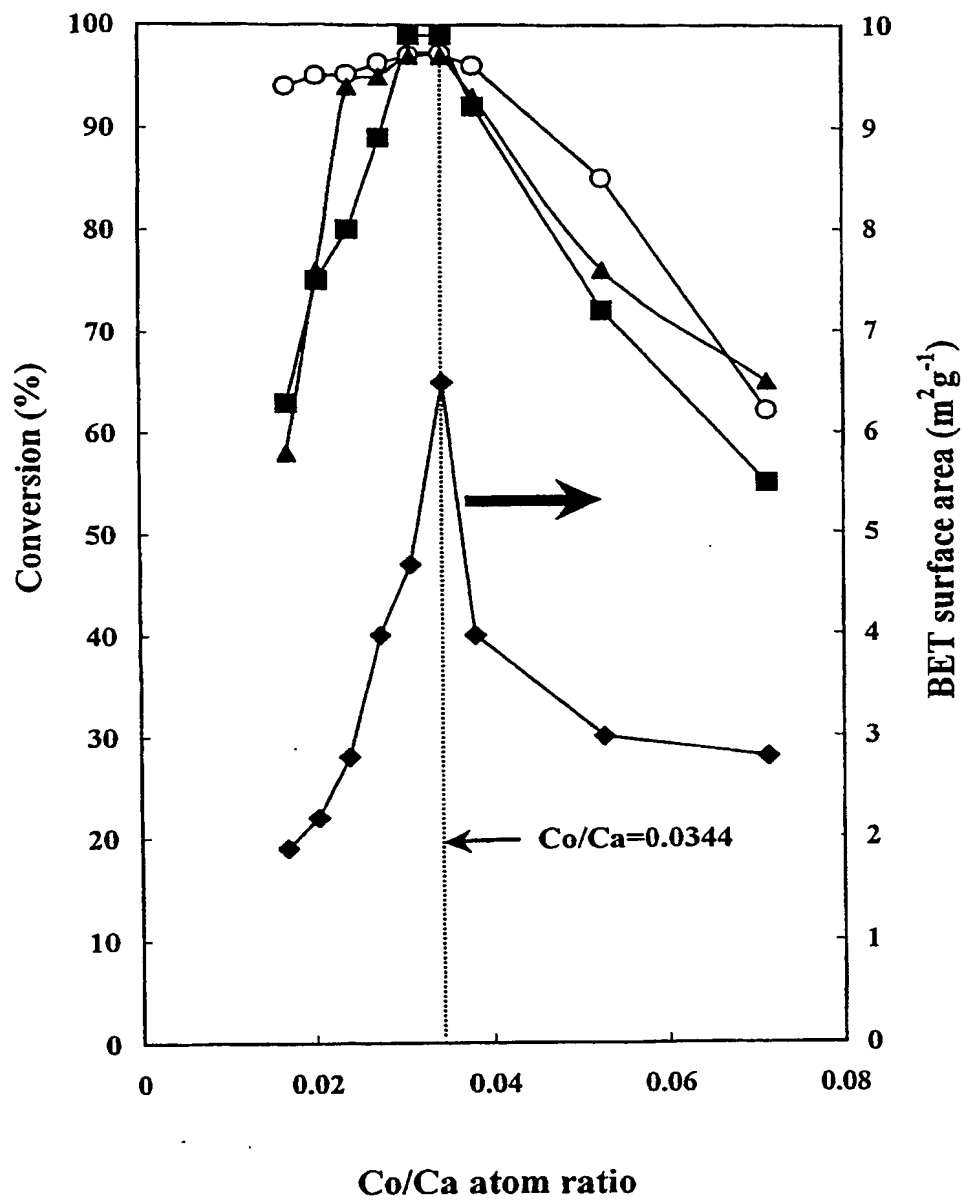
【図 1】



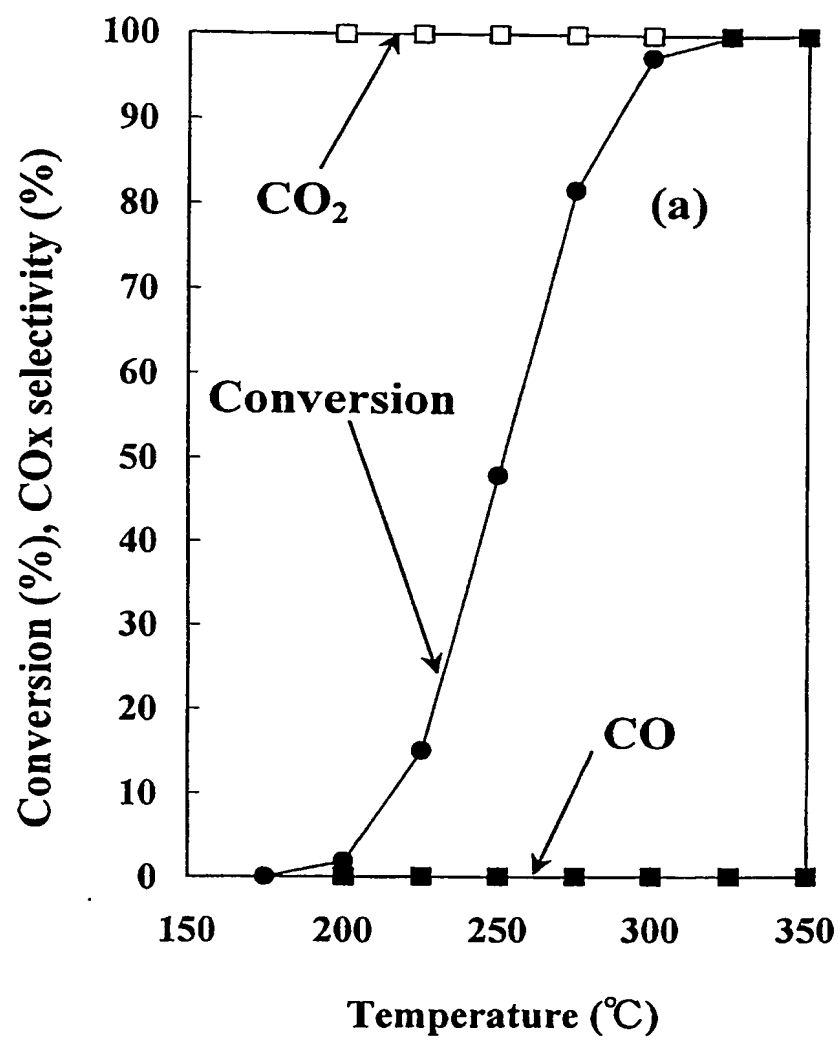
【図 2】



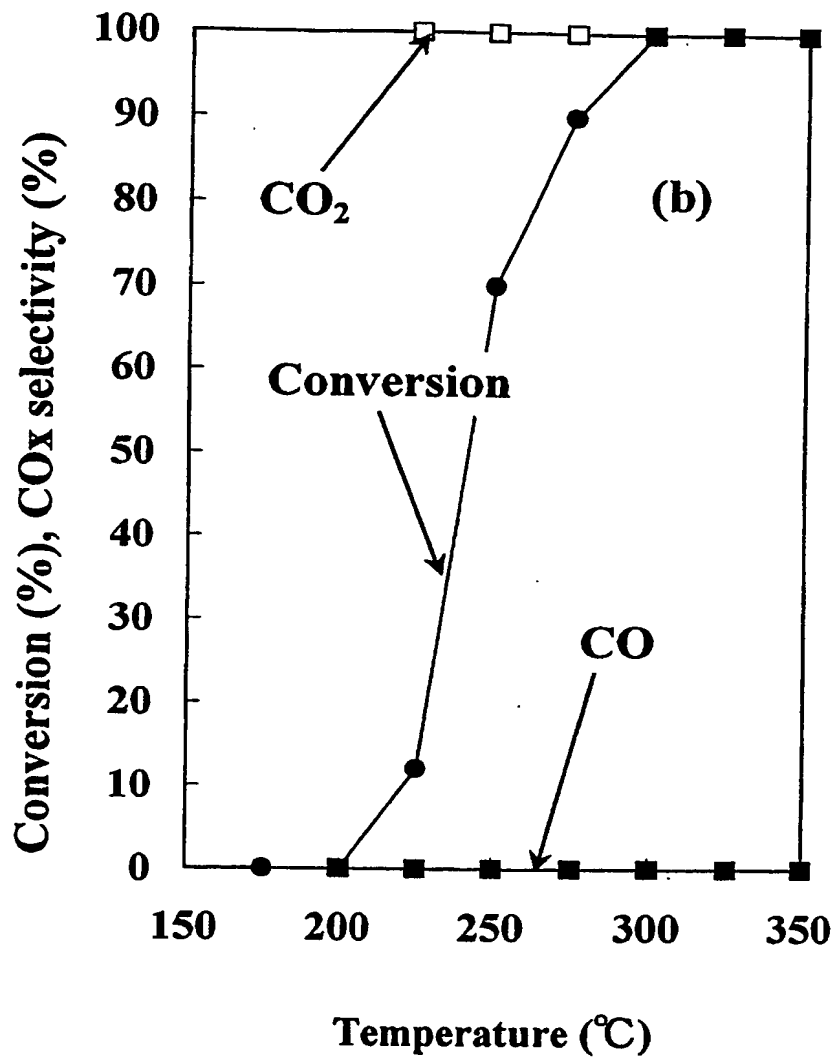
【図 3】



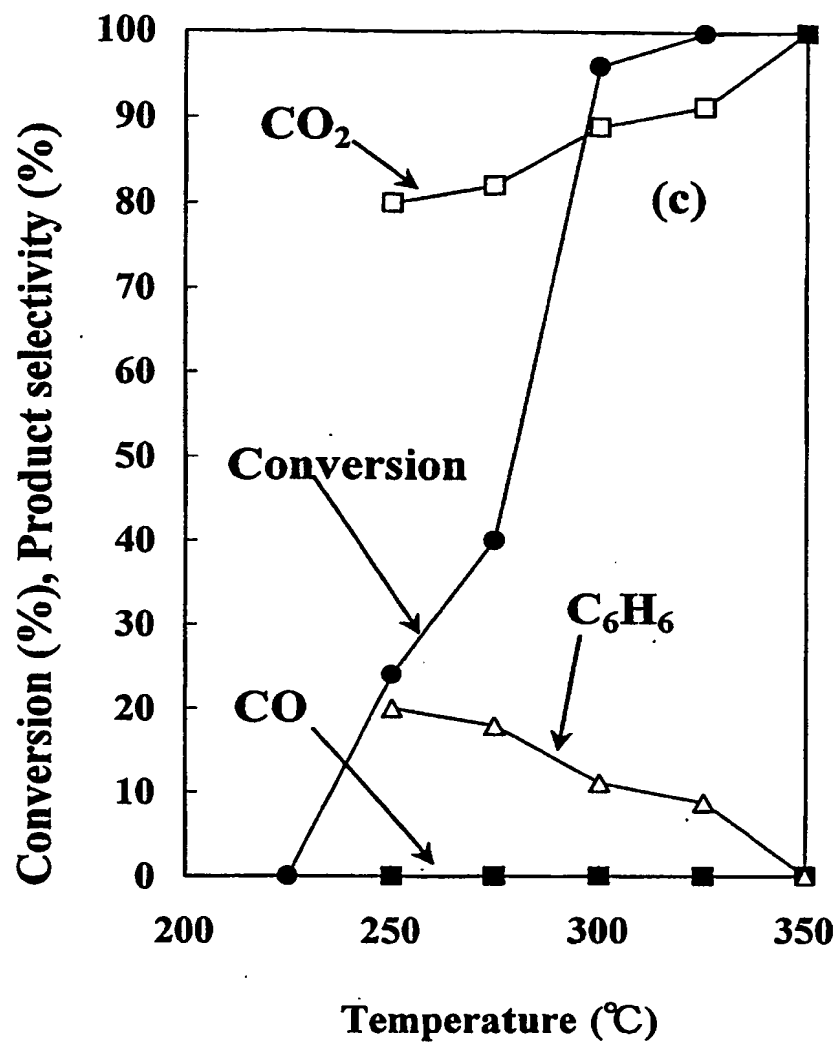
【図 4】



【図 5】



【図 6】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の酸化あるいは燃焼触媒に比べて更に高活性な新規酸化コバルト担持マイエナイト触媒、その製造方法、及び当該触媒による被処理物の酸化分解方法を提供する。

【解決手段】 活性酸素（スーパーオキシド： $O_2^-$ 、パーオキシド： $O_2^{2-}$ ）を構造中に包含又は吸蔵するマイエナイトを構成成分として含む酸化ないし燃焼触媒であって、酸化コバルトをマイエナイト表面に担持させたことを特徴とする酸化コバルト担持マイエナイト触媒、コバルト含有ハイドロガーネットを加熱分解して上記触媒を製造する方法、及び上記触媒による揮発性有機化合物等の被処理物の酸化分解方法。

【選択図】 なし

特願 2002-246318

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏名

独立行政法人産業技術総合研究所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**